

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213014
 (43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.CI. H01M 4/58
 H01M 4/02
 H01M 10/40

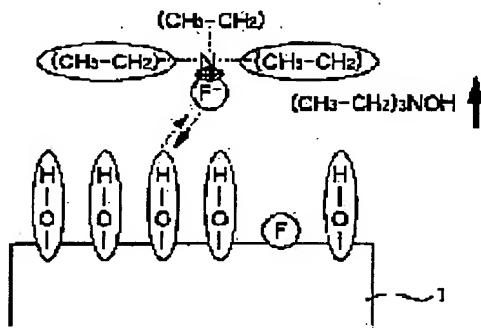
(21)Application number : 07-017631 (71)Applicant : SONY CORP
 (22)Date of filing : 06.02.1995 (72)Inventor : YAMAURA KIYOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery in which electrolyte is hardly decomposed even if the battery is stored at high charged voltage in high temperature atmosphere, decrease in capacity and self discharging caused by the decomposition of the electrolyte are retarded, and high reliability is insured.

CONSTITUTION: A lithium transition metal composite oxide particle to which fluorination treatment is conducted is used as positive electrode material. The fluorination treatment of the lithium transition metal composite oxide is conducted with fluorine compound represented by, for example, R₁R₂R₃R₄NF (wherein R₁, R₂, R₃, R₄ are H or an alkyl group having 1-4 carbon atoms).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.08.2003
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-213014

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl.
 H 01 M 4/58
 4/02
 10/40

識別記号
 4/02
 C
 10/40
 Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平7-17631

(22)出願日

平成7年(1995)2月6日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山浦 澤

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

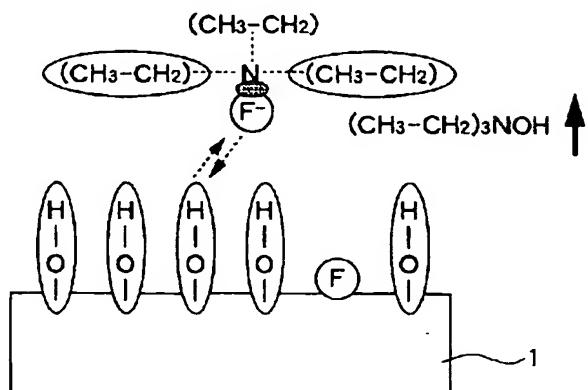
(74)代理人 弁理士 小池 真 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 非水電解液二次電池において、正極材料としてフッ素化処理したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を用いる。リチウム遷移金属複合酸化物粒子のフッ素化処理は、例えば $R_1 R_2 R_3 R_4 N F$ (但し、 R_1, R_2, R_3, R_4 は H または炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基である) で示されるフッ素化合物を用いて行う。

【効果】 高い充電電圧で高温環境下に保存した場合にも、電解液が分解し難く、電解液の分解によって誘発される容量の減少や自己放電が抑えられる。したがって、製品として高い信頼性が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと遷移金属の複合酸化物粒子を含有する正極と、リチウムをドープ・脱ドープできる炭素材料、リチウム金属またはリチウム合金のいずれかを含有する負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上記複合酸化物粒子は、表面がフッ素化処理されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 複合酸化物粒子の遷移金属は、ニッケルを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 複合酸化物粒子の遷移金属は、コバルトを含むことを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 複合酸化物粒子の遷移金属は、マンガンを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 複合酸化物粒子は、 $R_1 R_2 R_3 R_4 N F$ (但し、 R_1, R_2, R_3, R_4 はHまたは炭素数が1~4のアルキル基である)で示されるフッ素化合物によって表面がフッ素化処理されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、種々の電子機器の飛躍的進歩に伴い、長時間安定且つ経済的に使用できるポータブル電源として二次電池の研究が進められている。

【0003】 代表的な二次電池としては、Ni-Cd蓄電池、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が挙げられるが、中でもリチウム二次電池(非水電解液二次電池)は他の二次電池に比べて高出力、高エネルギー密度を達成できることから活発に研究が行われ、材料構成も各種提案がなされている。

【0004】 たとえば、このようなリチウム二次電池の負極活物質としては、一般に、金属リチウムまたはリチウム合金の他、リチウムをドープ・脱ドープできる材料が使用されている。このリチウムをドープ・脱ドープできる材料とは、リチウムをドープした導電性高分子もしくは炭素材料や金属酸化物のような層状化合物である。

【0005】 一方、正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、特定のポリマーが使用される。具体的には、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない化合物や $LiMO_2$ (但し、MはCo、Ni、Mn、Fe等である)で表されるリチウムと遷移金属の複合酸化物が挙げられる。

【0006】 また、負極と正極の間に介在させるセパレータには、ポリプロピレン等よりなる高分子フィルムが

用いられる。このセパレータとなる高分子フィルムは、リチウムイオンの伝導度とエネルギー密度の点から可能な限り薄くすることが求められ、通常50μm以下の厚さで用いられる。

【0007】 そして、電解液としては、非水溶媒にリチウム塩を電解質として溶解させた非水電解液が用いられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような材料で構成されるリチウム二次電池は、Ni-Cd蓄電池等、従来の二次電池に比べれば高いエネルギー密度を有するものの、近年のポータブル機器の性能の向上に対応するには、さらなる容量の向上が望まれる。

【0009】 ここで、電池の容量を向上させるには、まず充電電圧を上げることが容易な方法である。ところが、上記リチウム二次電池で充電電圧を上昇させると、電解液の酸化、分解が引き起こる。そして、そのような高い充電電圧で充放電を繰り返し行なっていると、容量が段々に減少していく。

【0010】 この充電電圧を上昇させることで生じる電解液の分解は、電解液の安定性及び電極表面の性質に密接に関係しているものと考えられるが、確かな原因は判明しておらず、防止する方法は見い出されていない。

【0011】 また、上記リチウム二次電池では、夏期の車中での使用等を考えた場合、高温保存下での自己放電を抑制することも重要な課題である。

【0012】 この自己放電の原因としては、両極の活物質と電解液の界面で起こる電解液の分解と被膜の形成、あるいはこれら活物質の構造変化、さらには正極活物質に含まれている遷移金属元素の溶出等が考えられている。しかし、やはりこれらを防止する適当な手法は見い出されておらず、自己放電の問題も依然として解消されていない。

【0013】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い充電電圧で高温環境下に保存した場合にも、電解液が分解し難く、電解液の分解によって生じる容量減少及び自己放電が抑えられる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、正極活物質としてフッ素化処理が施されたリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、高い充電電圧で高温環境下に保存したときに生じる電解液の分解が抑えられるとの知見を得るに至った。

【0015】 本発明の非水電解液二次電池はこのような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムと遷移金属の複合酸化物粒子を含有する正極と、リチウムをドープ・脱ドープできる炭素材料、リチウム金属またはリチウム合金のいずれかを含有する負極と、リチウム塩を

非水溶媒に溶解してなる非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上記複合酸化物粒子は、表面がフッ素化処理されていることを特徴とするものである。

【0016】すなわち、本発明では、正極活物質として表面がフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を用いる。表面がフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を正極に用いると、当該電池を高温環境下で保存したり、高い充電電圧で充放電を行った場合でも、電解液が分解し難く、高容量が維持されるとともに自己放電が抑えられる。

【0017】このフッ素化処理が施されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、遷移金属としてニッケル、コバルト、マンガンの少なくともいずれかを含有するものが望ましく、たとえば LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等が挙げられる。

【0018】これらリチウム遷移金属複合酸化物粒子をフッ素化処理する方法としては、まず、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}\text{F}$ (但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はHまたは炭素数が1～4のアルキル基、例えば CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 等を表す) で示されるフッ素化合物を用いる方法がある。このフッ素化合物を溶解した溶液中に、処理すべき複合酸化物粒子を浸漬し、所定時間放置する。その結果、目的とするところの表面がフッ化された複合酸化物粒子が得られる。

【0019】この他、フッ素化処理の方法として、 F_2 ガスと直接反応させる方法や NF_3 ガスと接触させる方法 (第34回 電池討論回予稿集 p 61)、 AHF (a nhydrous Hydrogen Fluoride) を用いる方法、さらにペルフルオロ化合物による光化学フッ素化法等を用いるようにしても良い。

【0020】本発明では、以上のように表面がフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を正極に用いるが、負極や非水電解液には以下のような材料が用いられる。

【0021】まず、負極の材料には、リチウムをドープ・脱ドープできる材料や金属リチウム、リチウム合金が使用される。このうちリチウム合金としてはリチウム-アルミニウム合金等を使用できる。また、リチウムをドープ・脱ドープできる材料としては、例えは熟分解炭素類、コークス類 (ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体 (フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等が挙げられる。

【0022】また、非水電解液の非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、マークルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラ

ン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等が使用できる。特に、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類は優れた耐酸化還元性、広幅な電位窓を持つことから望ましい。なお、以上に列举した溶媒は単独で用いても2種類以上を組み合わせて用いても良い。

【0023】非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えは LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が使用でき、このうち LiPF_6 や LiBF_4 を使用するのが好ましい。

【0024】なお、電池には、このような液状の電解液の代わりに固体電解質を用いるようにしても良い。

【0025】本発明の非水電解液二次電池では、具体的には、以上のような正極材料、すなわちフッ素化処理が施された酸化物微粒子を導電剤、結着材、有機溶剤とともに混練、圧縮成形することで正極電極が構成され、また上記負極材料を結着材、有機溶剤とともに混練、圧縮成形することで負極電極が構成される。たとえばコイン型電池は、これら正極電極、負極電極がそれぞれ収容された正極缶、負極缶を、電極同士が対向するようにセパレータを介して積層するとともに電界液を含浸させ、缶の外周縁部をかしめ密閉することで構成される。なお、電池の形状は、コイン型に限定されず、円筒型、角型、ボタン型等いずれでも良い。

【作用】非水電解液二次電池において、正極材料となるリチウムと遷移金属の複合酸化物粒子として表面がフッ素化処理されたものを用いると、電池を高温環境下で保存したり、高い充電電圧で充放電を行った場合でも、電解液が分解し難く、高容量が維持されるとともに自己放電が抑えられる。これは以下の理由によるものと推測される。

【0027】まず、一般に、フッ素化処理が施されていないリチウム遷移金属複合酸化物粒子には、その表面に酸素-遷移金属結合が多数存在する。遷移金属酸化物は、有機化合物の分解反応を促進する触媒としても利用されており、当然、有機化合物である非水溶媒に対しても同様な作用を有すると考えられる。

【0028】すなわち、正極材料となるリチウム遷移金属複合酸化物粒子が非水溶媒に作用を及ぼす様子を推測すると、当該リチウム遷移金属複合酸化物粒子の最表面層の酸素が溶媒に求核的に働き、非水溶媒分子の電子密度の低い部所や水素原子と弱い結合を形成する。その結果、溶媒の安定性が低下し、溶媒の分解が起こるものと考えられる。

【0029】このように正極表面で、溶媒の分解が起きると、その分解生成物によって正極表面の電荷移動抵抗が時間とともに増加する。また、溶媒の分解には、電気量の消費が伴い、このため自己放電も誘発される。溶媒の分解は温度の上昇に従って激しくなるので、このような電荷移動抵抗の増加や自己放電も高温環境下では一層促進されることになる。

【0030】一方、表面がフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子では、表面の酸素がフッ素で置換されている。図1に、一例としてTri-n-butylammonium Bisulfateでフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子1の表面を模式的に示すが、この化合物でリチウム遷移金属複合酸化物粒子1を処理すると、このようにOH基がフッ素で置換される。この置換されたフッ素は酸素に比べて電気陰性度が大きく、遷移金属元素と強く結合する。したがって、非水溶媒に対して求核的に働き難く、溶媒の分解を生ずる可能性も極めて低い。したがって、このように表面がフッ素化処理されたリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いると、電池を高温環境下で保存したり、高い充電電圧で充放電を行った場合でも、高容量が維持されるとともに自己放電が抑えられることになる。

【0031】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0032】実施例1

まず、以下のようにして正極電極を作製した。

【0033】Tetra-n-butylammonium Fluoride [(C₄H₉)₄NF]をテトラヒドロフラン(THF)に溶解してフッ素化合物溶液を調製した。そして、リチウム遷移金属複合酸化物であるLiNiO₂粒子を、このフッ素化合物溶液に15分間浸漬することでフッ素化処理を施した。

【0034】次いで、このフッ素化処理が施されたLiNiO₂粒子90重量部を、速やかにグラファイト7重量部、フッ素系高分子バインダー3重量部と合わせ、溶媒となるジメチルホルムアミド(DMF)を加えて混合した。そして、この混合物からDMFを完全に揮発除去させた後、約60mgを秤り取り、表面積約2cm²の円盤状に加圧成形することで正極電極を作製した。

【0035】一方、負極電極は、Li金属板を表面積約2cm²の円盤状に打ち抜くことで作製した。なお、この負極電極は、Li量が正極の最大充電能力の数100倍であり、正極の電気化学的性能を制限するものではない。

【0036】以上のようにして作製された正極電極、負極電極をそれぞれ正極缶、負極缶に収容した。そして、この電極がそれぞれ収容された正極缶、負極缶を、電極同士が対向するようにセパレータを介して積層すると

6
もにLiPF₆をPC(propylene carbonate)に溶解した電解液を含浸させ、缶外周縁部をかしめ密閉することで電池を作製した。

【0037】実施例2

正極電極を作製するに際して、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粒をリチウム遷移金属複合酸化物粒子として用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0038】実施例3

10
正極電極を作製するに際して、LiNiO₂粒の代わりにLiMn₂O₄をリチウム遷移金属複合酸化物粒子として用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0039】実施例4

正極電極を作製するに際して、Tetra-n-butylammonium Fluorideの代わりにTri-n-butylammonium Bisulfate [(C₄H₉)₃NHF]を用いてフッ素化処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0040】実施例5

正極電極を作製するに際して、LiNiO₂粒の代わりにLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粒をリチウム遷移金属複合酸化物粒子として用いるとともにTetra-n-butylammonium Fluorideの代わりにTri-n-butylammonium Bisulfateを用いてフッ素化処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0041】実施例6

30
正極電極を作製するに際して、LiNiO₂粒の代わりにLiMn₂O₄粒をリチウム遷移金属複合酸化物粒子として用いるとともにTetra-n-butylammonium Fluorideの代わりにTri-n-butylammonium Bisulfateを用いてフッ素化処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0042】比較例1

正極電極を作製するに際して、LiNiO₂粒にフッ素化処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0043】比較例2

正極電極を作製するに際して、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粒にフッ素化処理を行わなかったこと以外は実施例2と同様にして電池を作製した。

【0044】比較例3

正極電極を作製するに際して、LiMn₂O₄粒にフッ素化処理を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして電池を作製した。

50
【0045】以上のようにして作製された電池について、充放電電流密度0.5mA/cm²なる条件で充放

電サイクルを2サイクル行った。そして、さらに3サイクル目の充電を4.2Vまで行い、この充電状態で、一旦、温度60℃下、45時間放置し、3サイクル目の放電を行った。そして、以下の式に基づいて自己放電率を算出した。その結果を表1に示す。

【0046】自己放電率(%) = $\{1 - (3rd - C) \times (2nd - eff) / (3rd - D)\} \times 100$

3rd - C : 放置直前の充電容量(3サイクル目の充電容量)

2nd - eff : 2サイクル目の充放電効率

3rd - D : 放置直後の放電容量(3サイクル目の放電容量)

【0047】

【表1】

試料	自己放電率(%)
比較例1	9.8
比較例2	11.2
比較例3	60.0
実施例1	7.5
実施例2	8.8
実施例3	19.8
実施例4	7.8
実施例5	8.8
実施例6	22.9

【0048】表1に示すように、リチウム遷移金属複合酸化物粒子にフッ素化処理を施した実施例1～実施例6の電池は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子にフッ素化処理を施していない比較例1～比較例3の電池にくらべて自己放電率が小さい値になっている。

【0049】このことから、正極電極にフッ素化処理を施したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を用いることは、高い充電電圧で高温環境下に放置したときに生じる自己放電を防止する上で極めて有効であることがわかつた。

【0050】

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発明の非水電解液二次電池では、正極材料としてフッ素化処理したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を用いるので、高い充電電圧で高温環境下に保存した場合にも、電解液が分解し難く、電解液の分解によって誘発される容量の減少や自己放電が抑えられる。したがって、製品として高い信頼性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム遷移金属複合酸化物表面がフッ素化処理された様子を示す模式図である。

【図1】

